

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-090534
(43)Date of publication of application : 21.04.1988

(51)Int.Cl. C08G 77/04
G03C 1/71
G03C 1/72
G03F 7/10

(21)Application number : 61-236129 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 06.10.1986 (72)Inventor : SUGIYAMA HISASHI
NATE KAZUO
INOUE TAKASHI
MIZUSHIMA AKIKO

(54) ALKALI-SOLUBLE LADDER SILICONE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled polymer high in oxygen plasma resistance, capable of film formation using a conventional solvent, thus usable as a highly valuable photo- or radiation-sensitive material, having ladder silicone skeleton as the main chain and phenolic hydroxyl group in the side chain.

CONSTITUTION: The objective alkali-soluble ladder silicone polymer of formula $(R_1-SiO_3)_n(R_2-SiO_3)_m(R_3-SiO_3)_lX$ [R1 is organic group having phenolic hydroxyl group R2 and R3 are each organic group free of phenolic hydroxyl group; n, m and l are each integer satisfying the relationship: $n/(n+m+l) > 0.4$]. The R1, R2 and R3 are p-hydroxybenzyl group, p-methoxybenzyl group and p-trimethylsiloxybenzyl group, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

PC-9177

8/13

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-90534

⑬ Int.Cl.⁴C 08 G 77/04
G 03 C 1/71
1/72
G 03 F 7/10

識別記号

NUA
3 2 1

序内整理番号

6561-4J
7267-2H
7267-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体

⑯ 特願 昭61-236129

⑰ 出願 昭61(1986)10月6日

⑱ 発明者 杉山 寿 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲ 発明者 名手 和男 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑳ 発明者 井上 隆史 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

㉑ 発明者 水島 明子 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

㉒ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代理人 弁理士 小川 勝男 外1名

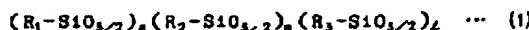
明細書

1. 発明の名称

アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体。



(ただし、一般式(1)中のR₁はフェノール性水酸基を有する有機基、R₂およびR₃はフェノール性水酸基を含まない有機基である。また、n、m、lは整数で、 $\frac{n}{n+m+l} > 0.4$ を満たさなければならぬ。)

2. 上記一般式(1)中のR₁がp-ヒドロキシベンジル基、R₂がp-メトキシベンジル基、R₃がp-トリメチルシリキシベンジル基であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光および放射線感応性材料等の機能

性高分子材料として極めて有用な新規な重合体に関する。さらに詳しくは、アルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体に関する。

〔従来の技術〕

半導体素子や集積回路等の電子部品の製作には、光および放射線を利用してエッチングによる微細加工技術が用いられ、現在、そのレジスト材料としては、解像度に優れていることから、フェノール樹脂やポリビニルフェノールのようなアルカリ可溶性重合体を基本重合体として含むアルカリ現像形のレジスト材料が主流を占めている。たとえば、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジド類との組成物はポジ形フォトレジストであり、ポリビニルフェノールとビスアジド類との組成物はネガ形フォトレジストになる。また、ノボラック樹脂とポリオレフィンスルホンとの組成物は放射線感応性ポジ形レジストであることは、広く知られている。一方、半導体素子等の配線の微細化に伴ない、レジスト層をバーニングした後の下地のエッチャングは、従来の湿式エッチャングに代つ

て、ドライエッチングが採用されつつある。

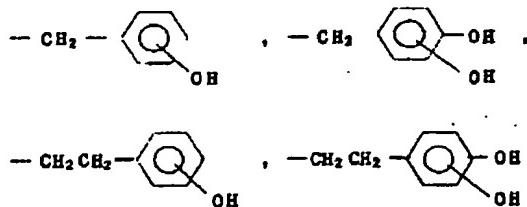
なお、アルカリ現像形レジストの文献としては、J. C. Strieter 著：コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディング (Kodak Microelectronics Seminar Proceeding) 116 (1976) 等が挙げられる。

[発明が解決しようとする問題点]

上記したように、レジスト層パターニング後の下地エッチングにドライエッチングが採用されつつあり、このためレジスト材料に対しては、ドライエッチングに対する強い耐性が要求されることになる。しかしながら、従来のアルカリ現像形レジスト材料は、下地が金属や金属酸化膜等（たとえばアルミニウム、シリコン、シリコン酸化膜等）の場合に使用されるハロゲン系プラズマには強い耐性を示すが、下地が有機物（たとえば二層レジスト法における下層平坦化膜やポリイミド等の層間絶縁膜等）の場合に用いられる酸素プラズマに対する耐性は充分ではなく、その特性向上が強く望まれていた。

ただし、一般式(1)中のR₁はフェノール性水酸基を有する有機基、R₂およびR₃はフェノール性水酸基を含まない有機基である。また、n、m、lは整数であり、 $\frac{n}{n+m+l} > 0.4$ を満たさなければならぬ。

ここで、R₁は具体的には、たとえば、



等フェノールやカテコールを置換基として有する炭素数1~6（置換基の炭素を除く）のアルキル基等が挙げられる。

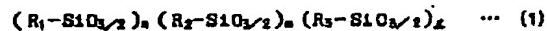
一方、これ以外のラダーシリコーン骨格に付属する側鎖R₂およびR₃は、一個の有機基であれば制約はない。具体的に例を挙げれば、上述したフェノール性水酸基を有する有機基の水酸基をアルコキシ基、t-ブチルジメチルシリコキシ基あるいは

そこで、本発明の目的は、上記した従来の酸素プラズマ耐性の低いアルカリ現像形レジストの基本重合体に代わる、酸素プラズマ耐性の優れたアルカリ可溶性重合体を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

酸素プラズマ耐性の優れた重合体としては、有機ケイ素系重合体がよく知られている。これは、有機ケイ素系重合体が酸素プラズマにより効率よくケイ素酸化膜になり、このケイ素酸化膜が、酸素プラズマ耐性膜として働くためである。一方、アルカリ可溶性の重合体としては、ノボラック樹脂やポリビニルフェノールのようなフェノール性水酸基を有する重合体が知られている。

そこで上記目的を達成するために、主鎖がケイ素酸化物の構造に最も近いラダーシリコーン骨格で側鎖にフェノール性水酸基を有する重合体を種々合成した結果、下記一般式(1)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体がよいことがわかった。



メチレンアセタール等の形で保護した基や、アルキル基、ビニル基等が挙げられる。

ただし、アルカリ可溶性にするためには、フェノール性水酸基を有する有機基が全體の側鎖の40%以上存在しなければ充分なアルカリ可溶性は得られない。

本発明の重合体は、初めに水酸基を保護した形のラダーシリコーン重合体を合成し、ついで保護基をはずすことにより合成される。水酸基を保護した形のR₁に対応したトリクロロシランあるいはトリアルコキシランは、種々の手法、たとえば、ハロゲン化物（塩化ベンジル誘導体など）とHSiCl₃を第3級アミンを用いて縮合させる方法や、テトラハロゲンシランやテトラアルコキシランのグリニヤール反応、あるいはステレン誘導体に白金触媒を用いてHSiCl₃を付加させる方法等を使うことにより合成できる。また、重合反応に関しても、加水分解後、水酸化カリウムやアミンあるいはフッ化セシウムを触媒に使う反応等、種々の条件で行なうことができる。さらに、保護基をはず

す場合にも、たとえば、アルコキシ基から水酸基へはトリメチルシリルクロライドとヨウ化ナトリウムを用いる方法や、トリメチルシリルヨードを用いる方法等、また、マークテルジメチルシロキシ基からはテトラ-ヌーブルアンモニウムフルオライドを用いる方法、メタレンシアセタールからは五塩化リンを用いる方法等、種々の反応を用いて行なうことができる。したがって、本発明の重合体を合成するにあたり、その合成法は限定されるものではない。

本発明の重合体はアルカリ性溶液に可溶である一方、汎用有機溶剤、たとえばアルコール系、エーテル系、アミド系、ケトン系、エステル系、セロソルブ系等の有機溶剤にも容易に溶解し、これらの溶液を用いて成膜することができる。

したがって、従来のアルカリ現像レジストと同様に本重合体を基本重合体とし、種々の感光性溶解阻害剤あるいは感放射線性溶解阻害剤を選べば、本重合体はそれらに対応した光あるいは放射線用のレジスト材料にすることができる。

(サン-co-p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン)

1. p-メトキシベンジルトリクロロシランの合成
攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた5ℓ三ッロフラスコを窒素置換する。フラスコに、塩化第1鋼79g(0.80mol)とトリ-ヌーブルビリアルミン1261g(8.80mol)を入れ、p-メトキシベンジルクロライド1256g(8.02mol)とトリクロロシラン1184g(8.74mol)の混合物を、窒素圧下搅拌しながら5時間かけて滴下する。フラスコ温度が室温に戻るまで熟成した後、ヘキサン1ℓを入れ、塩を析出させる。塩を濾過した後、減圧蒸留することにより目的物を1182g(4.62mol)を得た。収率57.7%；沸点92℃/4mmHg；NMR(60MHz, CCl₄, CH₂Cl₂, δ5.33), δ2.93(2H, s), δ3.83(3H, o), δ4.86(2H, d, J=9Hz), δ7.15(2H, t, J=9Hz)

2. ポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオキサン)の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラ

一方、本発明の重合体の膜は酸素プラズマ中で全く腐食されず、極めて高いドライエッティング耐性を示す。したがって、上記レジストは、下地の有機物を酸素プラズマによりドライエッティングする場合の酸素プラズマ耐性膜として働き、たとえば、二層レジスト法の上層レジスト等に使用することができます。

〔作用〕

本発明の重合体は、重合体骨格がケイ素酸化膜の構造に最も近いラダーシリコン骨格であるために、酸素プラズマ耐性が高く、また、側鎖にフェノール性水酸基を有する有機基が存在するためにアルカリ可溶性になったものと考えられる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例1

ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-co-p-メトキシベンジルシルセスキオキ

サンを備えた5ℓ三ッロフラスコに水2ℓを入れる。トルエン1ℓに溶解させたp-メトキシベンジルトリクロロシラン1182g(4.62mol)を搅拌しながら、1.5時間で滴下し、ついで1.5時間熟成する。混合物を分液ロートに移し、トルエン層を分離する。トルエンと水を蒸留により除いた後、上記加水分解生成物に水酸化カリウムの10重量%メタノール溶液12gを入れ、200℃で2時間加熱する。減圧加熱することにより、目的物を797g(4.60mol)を得た。収率99.4%；数平均分子量1000～100000；NMR(60MHz, CDCl₃, CH₂Cl₂, δ5.33), δ1.95(2H, br. s), δ3.83(3H, br. s), δ4.80(4H, br. s); IR(ν cm⁻¹) 2940, 2850, 1620, 1520, 1470, 1305, 1260, 1190, 1150, 1040, 845

3. ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン)の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび塩酸トラップを備えた5ℓ三ッロフラスコを窒素置換する。ポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオ

キサン) 797g (4.60mol) をアセトニトリル 600 ml に加熱溶解させてフラスコに入れ、ついでヨウ化ナトリウム 1378g (8.20mol) を加える。窒素圧下加熱還流しながら、トリメチルクロロシラン 999g (8.20mol) を4時間で滴下する。窒素圧下加熱還流しながら18時間熟成した後、水 200ml をゆっくり滴下し、ついで、水とアセトニトリルを加えて、さらに加熱還流を6時間行なう。アセトニトリル層を分離し、ついで、アセトニトリル層を亜硫酸水素ナトリウムと食塩の混合水溶液で洗い、水に滴下して再沈する。真空加熱により乾燥し、目的物を 368g (2.31 mol) 得た。収率 50.2%；数平均分子量 1000~100000；NMR (δ 6.0 Hz, DMSO- d_6 , CH_3Cl_2 , 0.568), δ 1.75(2H, br. s), δ 6.61(4H, br. s), δ 8.95(1H, br. s); IR(ν cm $^{-1}$) 3350, 1620, 1520, 1430, 1250, 1190, 1130, 1050, 845, 805, 760

4. ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン- ∞ -p-メトキシベンジルシルセスキオ

オキサン- ∞ -p-トリメチルシロキシベンジルセスキオキサン) の合成

5. 項記載のポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン) の合成法において、メトキシ基をトリメチルシロキシ基に変換する反応試薬(トリメチルクロロシランとヨウ化ナトリウム)の量を減らすかあるいは熟成時間を短くすることにより、メトキシ基を任意の割合で残すことができる。また、トリメチルシロキシ基を加水分解により水酸基に変換する過程において、熟成時間を短くすると、トリメチルシロキシ基の約 15%まではそのまま残すことができる。

表 1 に、熟成時間をえた時のポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン- ∞ -p-メトキシベンジルシルセスキオキサン- ∞ -p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン)におけるそれぞれの構成単位のモル比を示す。

溶解性

本発明の重合体の溶解性に関して、代表的な汎用有機溶剤で調べた結果、水酸基含有量 40%以上

表 1 熟成時間をえた時のポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン- ∞ -p-メトキシベンジルシルセスキオキサン- ∞ -p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン)における構成単位のモル比

No.	$-O\text{SiMe}_3-OH$ 交換反応の 熟成時間/h	R ₁ のモル比							
		0	0	0.5	1	5	10	15	25
1	8	8.5	1.5	4	0.5	0	0	45	0
2	6	9.6	9.9	9.9	8.5	9.7	9.0	0	0
3	5	5	5	0	4	0	0	0	0
4	4	0	0	0	0	0	0	0	0
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
7	12	17	18	18	18	18	18	18	18

の本重合体は、メタノール、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルアセトアミド、2-メチルシクロヘキサン、酢酸イソアミル、エチルセロソルブ、ジメチルスルホキシドには溶解したが、トルエン、ヘキサン、四塩化炭素には不溶であった。一方、水溶液では、水酸化ナトリウム水溶液に溶解した。

酸素プラズマ耐性

本発明の重合体の 0 重量 % 2-メチルシクロヘキサン溶液を、シリコン基板上に、スピシコティング法により塗布し、100°Cで30分間ペーパーすることにより、0.2 μm 厚の塗膜を形成した。つづいて、酸素プラズマ(条件: O₂ 壓 0.5 Torr, RF 500W, バレル形アッシャー)に20分間さらしたが、本重合体は全く膜減りしなかった。

[発明の効果]

本発明の重合体は、汎用有機溶剤に可溶であるので成膜することができ、また、アルカリ性水溶液にも溶解するので本重合体を基本重合体とした種々の感光性溶剂固化剤あるいは感放射線性溶解

阻害剤との組成物は、それらに対応した光あるいは放射線用のレジスト材料として使用できる。一方、本重合体は酸素プラズマ耐性に優れているので、これらレジストを二層レジスト法の上層レジスト等に使用することができる。以上述べたように、本発明の重合体は、光および放射線感応性材料等の機能性高分子材料として、極めて効用の大なるものである。

代理人弁理士 小川勝男

BEST AVAILABLE COPY